

002284940

WPI Acc No: 1979-84148B/ 197947

**Isopropylbenzene derivs. - useful as spark discharge inhibitors for negatively charged surfaces, partic. photographic films undergoing processing**

Patent Assignee: MINNESOTA MINING CO (MINN )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 876238	A	19791114				197947 B

Priority Applications (No Type Date): BE 876238 A 19790514

Abstract (Basic): BE 876238 A

Novel isopropylbenzene cpds. are of formula (I) In (I), R1-4 are each H or 1-4C alkyl (pref. methyl); X is COO or SO3 and Rf is a fluorinated organic gp.; pref. fluorinated alkyl. In a pref. cpd. R thyl R2 to R4 are H and RfX circled negative is C5F11CO2 circled negative.

(I) are used for coating surfaces, partic. photographic films during their processing or prodn., to prevent generation of spark discharge when these surfaces becomes triboelectrically negatively charged by friction with other surfaces.

NB ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

# BREVET D'INVENTION

N° 876.238

Classif. Internat.:

C07C

Mis en lecture le:

14 -11-1979

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 14 mai 1979 à 15 h 20*

*au Service de la Propriété industrielle;*

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : MINNESOTA MINING AND  
MANUFACTURING COMPANY,  
3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Dérivés d'isopropylbenzène et leur préparation,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée en Grande-Bretagne le 15 mai 1978, n° 19554/78.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêt demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 novembre 1979.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

C. SALPÊTRE  
Directeur

070300

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de :

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

pour :

"Dérivés d'isopropylbenzène et leur préparation"

Priorité d'une demande de brevet en Grande-Bretagne déposée le  
15 mai 1978 sous le n° 19554/78

-----

078303

La présente invention est relative à des dérivés d'isopropylbenzène et à leur préparation.

La demande de brevet britannique n° 19554/78 de la demanderesse décrit un procédé de suppression de décharges d'étincelles à partir d'une surface susceptible d'être ou de devenir négativement chargée, dans lequel on traite la surface avec un isopropylbenzène portant un substituant avec une constante de Hammett  $\sigma_p$  de -0,17 à +0,82 en position 2 ou 4 par rapport au groupe isopropyle, ou un substituant avec une constante de Hammett  $\sigma_m$  de 0,0 à +0,88 en position 3 par rapport au groupe isopropyle.

D'une façon inattendue, les surfaces traitées avec un dérivé d'isopropylbenzène de ce type ont une tendance réduite à la décharge d'étincelles lorsqu'elles portent une charge triboélectrique négative. Le traitement d'une surface avec un dérivé d'isopropylbenzène n'empêche pas une charge négative de se former sur la surface ni une charge négative formée sur cette surface de se décharger. A la place de cela, il supprime les décharges d'étincelles à partir de cette surface.

Le procédé ci-dessus présente une application particulière pour réduire les décharges d'étincelles à partir de pellicules photographiques et en particulier à partir de pellicules photographiques radiographiques. Un dérivé d'isopropylbenzène appliqué à la surface de la pellicule réduit les marques statiques provenant d'une électrification de contact.

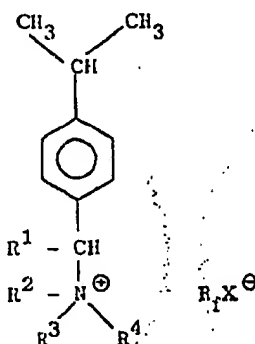
Les conditions pour qu'un dérivé d'isopropylbenzène soit utilisable avec une pellicule est qu'il doit être capable d'être recouvert par la couche supérieure formée de gélatine protectrice et qu'il doit être capable d'empêcher une exposition de la pellicule par la décharge d'étincelles de la charge statique produite par une manipulation sous des conditions de faible humidité. Le dérivé ne doit pas dégrader les propriétés photographiques de la pellicule. Le dérivé doit être efficace à une humidité relative de 40% ou moins, au-dessus de cette humidité la gélatine étant suffisamment hygroscopique pour former une couche conductrice sur la surface de la pellicule et empêcher la formation d'une charge statique.

De plus, le dérivé d'isopropylbenzène ne doit pas être soluble aux faibles concentrations dans la solution de gélatine

utilisée pour la couche supérieure. Le dérivé doit être compatible avec la gélatine et les agents de durcissement et doit posséder les propriétés tensio-actives qui confèrent une faible tension superficielle sur la solution de gélatine et qui permettent de concentrer le dérivé à la surface de la couche. Finalement, le dérivé d'isopropylbenzène doit conférer des caractéristiques de charge négative à la surface de la gélatine puisque les décharges d'étincelles ne peuvent être supprimées qu'à partir de surfaces chargées négativement.

Un but de la présente invention est de prévoir des dérivés d'isopropylbenzène que l'on peut utiliser pour réduire les décharges d'étincelles à partir de pellicules photographiques.

Par conséquent, suivant la présente invention, on prévoit un isopropylbenzène répondant à la formule générale :



dans laquelle  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ayant jusqu'à 4 atomes de carbone,  $\text{X}^-$  représente  $\text{COO}^-$  ou  $\text{SO}_3^-$ , et  $\text{R}_f$  représente un radical organique fluoré tel que défini ci-après.

Le radical organique fluoré  $\text{R}_f$  est défini comme étant un radical aliphatique saturé ayant jusqu'à 20 atomes de carbone et de préférence ayant au moins 3 atomes de carbone, dont la chaîne carbonée peut être droite ou branchée, ou bien s'il s'agit d'un radical cycloaliphatique suffisamment grand, la chaîne carbonée peut être interrompue par des atomes d'oxygène bivalents ou d'azote trivalents reliés uniquement à des atomes de carbone pour autant que le radical ne contienne pas plus d'un hétéroatome, c'est-à-dire de l'azote ou de l'oxygène, pour deux atomes de car-

875034/

bone dans la chaîne carbonée, le radical étant totalement fluoré à l'exception qu'il peut contenir des atomes d'hydrogène ou de chlore comme substituants, pour autant que pas plus d'un seul atome d'hydrogène et de chlore ne soit présent dans le radical pour  
5 chaque atome de carbone. Le radical fluoroaliphatique est de préférence un radical perfluoroalkylé ayant une chaîne carbonée qui est droite ou branchée.

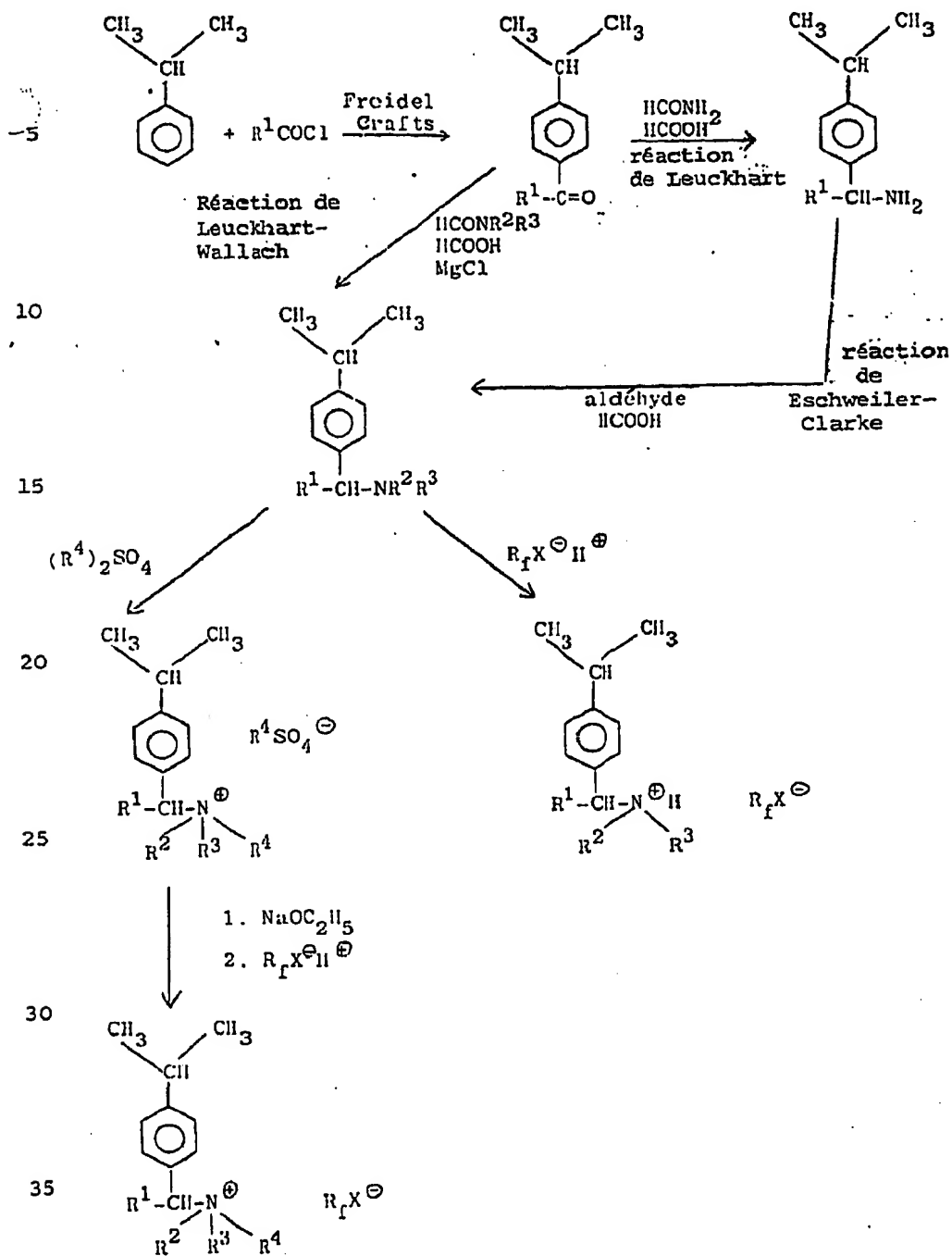
La variation de la poudre tensio-active avec la dimension de la chaîne  $R_F$  est discutée par Kirk-Othmer dans Encyclopedia of Chemical Technology, 2<sup>de</sup> édition, volume 9, page 724 à 726,  
10 donné à titre de référence. Toutefois, en considérant les propriétés de conduction ionique et d'électrification négative conférées par l'acide fluorocarboné, les radicaux  $R_F$  ayant 1 et 2 atomes de carbone s'avèrent également intéressants.

15 Des exemples de groupements  $R_F X$  appropriés sont les suivants : perfluoro-octyl sulfonate et carboxylate, et perfluoropentyl sulfonate et carboxylate.

Les composés de l'invention sont compatibles avec la gélatine et montrent une bonne suppression des étincelles dans les  
20 pellicules photographiques. Les composés dans lesquels deux ou plus de deux radicaux parmi les radicaux  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent de l'hydrogène réagissent avec le formaldéhyde et par conséquent ne peuvent pas être utilisés avec les pellicules durcies au formaldéhyde. Toutefois, ils montrent de très bons effets de suppression des étincelles avec les pellicules durcies par d'autres  
25 agents, par exemple l'alun de chrome. Les composés dans lesquels au moins deux des radicaux  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent un alkyle inférieur peuvent être utilisés avec les pellicules durcies au formaldéhyde et sont préférés. Les composés de l'invention peuvent également être appliqués sous la forme de couches superficielles à partir d'une solution ou sous la forme d'autres compositions d'enduction superficielles, comme décrit dans la demande  
30 de brevet britannique n° 19554/78.

Les composés de la présente invention peuvent être préparés d'après le schéma réactionnel suivant :  
35

878038



B75000/

La réaction de Leuckhart et la réaction de Eschweiler-Clarke sont décrites dans Organic Reactions, volume 5, 1960, Wiley, et la réaction de Leuckhart-Wallach dans Name Index of Organic Reactions, Gowan et Wheeler, Longmans, 1960.

5 L'acylation de l'isopropylbenzène est de préférence réalisée en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur. Les étapes restantes dans le schéma réactionnel sont réalisées suivant des techniques traditionnelles.

L'invention sera à présent illustrée par les exemples  
10 non limitatifs suivants.

Exemple 1

Préparation du perfluoro-octyl sulfonate de 1-(4-isopropylphényl)éthyl ammonium.

On chauffe du formamide (78 g) au reflux à 205°C-208°C  
15 dans un ballon pourvu d'un entonnoir à décantation et d'un appareil de Dean et Stark. Il est essentiel que le formamide reste limpide à la température de reflux; si des gouttes de couleur brun foncé se forment dans le condensat, la matière doit être purifiée.

20 On ajoute goutte à goutte au formamide en ébullition un mélange de 4-isopropylacétophénone (81 g) et d'acide formique (19 ml 98/100%). Le liquide mousse abondamment au fur et à mesure que les gouttes entrent dans le formamide et deux couches se forment dans l'appareil de Dean et Stark. La couche supérieure est  
25 constituée principalement par la cétone et on la laisse faire absorption dans le mélange de réaction. On sépare par écoulement les 15 premiers ml de la couche inférieure et on la laisse ensuite également faire absorption. La solution de réaction devient d'une couleur jaune or et la température intérieure descend jusqu'à 180°C  
30 au fur et à mesure que l'addition se poursuit. L'addition est réalisée sur une période de 1 heure et on chauffe le mélange de réaction à une température intérieure de 185°C pendant 4 heures supplémentaires. Après refroidissement, le mélange de réaction reste homogène; si la solution froide se sépare en deux phases, la réaction  
35 n'est pas complète.

On verse le mélange de réaction dans de l'acide chlorhydrique à 50% (300 ml). Le formamide s'hydrolyse rapidement et une huile précipite. On ajoute de l'éthanol (50 ml) pour obtenir une



solution claire et on porte à ébullition cette solution à une température de reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, cette solution est basifiée avec une solution d'hydroxyde de sodium à 40% et une huile jaune précipite. Lorsqu'elle est froide, on extrait l'huile avec de l'éther, on sépare la solution à l'éther et on sèche sur sulfate de magnésium. Une évaporation de la solution à l'éther donne une huile jaune qui est distillée à la pompe à eau et l'on obtient de la 1-(4-isopropylphényl)éthylamine sous la forme d'une huile incolore, avec un point d'ébullition de 106° à 108°C/12 mm (point d'ébullition rapporté: 111°C/113°C/15 mm), rendement de 65%.

Résultats RMN : 1,17  $\delta$  (6H) doublet (J = 7Hz) ;  
 1,20  $\delta$  (3H) doublet (J = 7Hz) ;  
 1,29  $\delta$  (2H) singlet ;  
 2,78  $\delta$  (1H) multiplet (J = 7Hz) ;  
 3,89  $\delta$  (1H) quartet (J = 7Hz) ;  
 7,10  $\delta$  (4H) doublet.

On prépare le sel de perfluoro-octylsulfonate en mélangeant une solution de 1-(4-isopropylphényl)éthylamine (16,1 g) dans l'éthanol (20 ml) avec une solution d'acide perfluorooctylsulfonique (50 g) dans l'éthanol (150 ml). On évapore la solution à sec et on recristallise le résidu dans du chloroforme sous la forme de plaquettes incolores, molles de perfluorooctyl sulfonate de 1-(4-isopropylphényl) éthyl ammonium, point de fusion de 158°C (décomposition).

Analyse :  $C_{19}H_{18}F_{17}NO_3S$

% Calculé : C: 34,40 ; H: 2,73 ; N: 2,11

% Trouvé : C: 34,3 ; H: 2,5 ; N: 2,2

#### Exemple 2

30 Préparation du perfluoro-octyl sulfonate de N-méthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylammonium

On agite à fond une suspension de 1-(4-isopropylphényl)éthylamine (81 g) dans une solution d'hydroxyde de sodium (50 g) dans l'eau (250 ml) à la température ambiante. On ajoute goutte à goutte du sulfate de diméthyle (64 g) à la suspension agitée sur une période de 1 heure. On conserve la suspension dans un réfrigérateur pendant la nuit et trois couches se forment. On extrait la couche supérieure de matière organique avec de l'éther,

SECRET

on sépare la solution à l'éther et on sèche sur du sulfate de magnésium anhydre. On évapore l'éther sous une pression réduite, on obtient une huile jaune qui est distillée au moyen d'une pompe à eau et on obtient de la N-méthyl-1-(4-isopropylphényl) éthyl-5 amine (production de 61 g ; rendement de 69%) sous la forme d'une huile incolore, point d'ébullition de 112°-114°C /20 mm.

On prépare le sel de perfluoro-octyl sulfonate en mélangeant une solution de N-méthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylamine (17,6 g) dans l'éthanol (20 ml) avec une solution d'acide perfluoro-octylsulfonique (50 g) dans l'éthanol (150 ml). On évapore la solution à l'éthanol sous pression réduite et on recristallise le résidu solide dans le chloroforme sous la forme de plaquettes incolores, molles de perfluoro-octylsulfonate de N-méthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylammonium, (60 g).

15 Analyse :  $C_{20}H_{20}F_{17}NO_3S$

% Calculé : C: 35,4 ; H: 2,98 ; N: 2,07

% Trouvé : C: 33,05; H: 2,43 ; N: 2,09

### Exemple 3

Préparation du perfluoro-octyl sulfonate de N-N-diméthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylammonium

20 On ajoute de la 1-(4-isopropylphényl) éthylamine (40 g) précautionneusement tout en refroidissant à de l'acide formique (55 g ; 98 %). On ajoute une solution de formaldéhyde (125 ml ; 32%) et on chauffe la solution au bain-marie sous reflux pendant 25 16 heures. La solution bouillonne violemment au début mais le dégagement de gaz ne se maintient pas. Après refroidissement, on ajoute de l'acide chlorhydrique (50 ml ; 35% en poids/volume) et on évapore la solution sous la forme d'un sirop pour séparer le formaldéhyde et l'acide formique. Le résidu est rendu alcalin 30 avec une solution d'hydroxyde de sodium et on extrait la matière organique avec de l'éther. Après séchage, on évapore l'éther, on obtient une huile brune qui est distillée à la pompe à eau et l'on obtient de la N-N-diméthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylamine sous la forme d'une huile incolore avec un point de fusion de 124°-35 126°C/20 mm (production de 30 g ; rendement de 70%)

075239

Résultats RMN. Solution à 5% dans du deutérochloroforme

1,2  $\delta$  (6H) doublet ( $J = 7$  Hz),

1,3  $\delta$  (3H) doublet ( $J = 7$  Hz),

2,15  $\delta$  (6H) singlet,

5 2,83  $\delta$  (1H) multiplet ( $J = 7$  Hz),

3,7  $\delta$  (1H) multiplet ( $J = 7$  Hz),

7,1  $\delta$  (4H) singlet.

On obtient le même composé par une méthylation de la N-méthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylamine par chauffage avec de 10 l'acide formique et du formaldéhyde au bain-marie pendant 6 heures (rendement de 74%).

On prépare le sel de perfluoro-octyl sulfonate en chauffant une solution de N,N-diméthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylamine (19,0 g) dans l'éthanol (20 ml) avec une solution d'acide perfluoro-15 ro-octyl sulfonique (50 g) dans l'éthanol (150 ml). On évapore la solution à l'éthanol sous une pression réduite, et on recristallise le résidu solide dans du chloroforme sous la forme de plaquettes incolores de perfluoro-octyl sulfonate de N,N-diméthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylammonium (65 g), d'un point de fusion de 65°C.

20 Analyse :  $C_{21}H_{22}F_{17}NO_3S$

% Calculé : C: 36,48 ; H: 3,21 ; N: 2,00

% Trouvé : C: 36,08 ; H: 2,72 ; N: 2,21.

#### Exemple 4

Préparation du perfluoro-octyl sulfonate de N,N,N-triméthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylammonium

On ajoute lentement du sulfate de diméthyle (25,2 g) dans de l'éther sec (100 ml) à une solution refroidie à l'eau, agitée de N,N-diméthyl-1-(4-isopropylphényl) éthylamine (19,0 g) dans de l'éther sec sur une période de 30 minutes. La réaction 30 progresse doucement et une huile visqueuse apparaît sous la forme de gouttelettes dans l'éther. On arrête l'agitation et on recueille l'huile au fond du récipient, en laissant l'éther se décantier. L'huile cristallise par abandon. On dissout ce produit dans de l'éthanol sec (50 ml) et on l'ajoute à une solution 35 d'éthylate de sodium (2,3 g de sodium) dans l'éthanol (100 ml). On conserve la solution à l'éthanol à 0°C pendant la nuit et il se forme lentement un dépôt de méthosulfate de sodium. Le dépôt est séparé par filtration et l'on ajoute de l'acide perfluoro-

octylsulfonique (50 g) dans l'éthanol au filtrat. La solution est évaporée à sec et on recristallise le résidu dans du chloroforme après abandon à 0°C pendant la nuit. On obtient des plaquettes incolores de perfluoro-octyl sulfonate de N,N,N-triméthyl-(4-isopropylphényl) éthylammonium (production de 62,3 g; rendement de 88%).

Analyse :  $C_{22}H_{24}F_{17}NO_3S$

% Calculé : C: 37,46 ; H: 3,43 ; N: 1,99

% Trouvé : C: 37,4 ; H: 4,1 ; N: 2,3.

10

#### Exemple 5

Préparation du perfluoro-octyl sulfonate de 1-(4-isopropylphényl) éthylammonium

On ajoute lentement une solution de (4-isopropylphényl) éthylamine (16,3 g) dans l'acétone (50 ml) à une suspension de fluorure de perfluoro-octyl sulfonyle (50,3 g) dans l'acétone (100 ml) et la triéthylamine (10,1 g) agitée à fond. La température monte jusqu'à 35°C et on la maintient à cette valeur en contrôlant le taux d'addition. Le mélange de réaction devient limpide au fur et à mesure que la réaction progresse et il devient par la suite brun clair. La solution est agitée pendant 1 heure supplémentaire avant d'évaporer à sec. On lave le résidu avec de l'eau et on extrait le résidu organique avec de l'éther (200 ml). On sèche soigneusement la couche à l'éther avec du sulfate de magnésium et on évapore sur un évaporateur rotatif pour pellicules jusqu'à l'obtention d'un sirop brun. On ajoute du chloroforme (100 ml) et on évapore la solution à la pression atmosphérique jusqu'à une température de cuvette de thermomètre de 63°C. Après stockage à 0°C pendant la nuit, le produit cristallise sous la forme d'aiguilles jaunes. Une recristallisation du toluène avec du charbon végétal donne des cristaux duveteux de perfluoro-octyl sulfonate de 1-(4-isopropylphényl) éthylammonium, d'un point de fusion de 158°C (production de 38 g ; rendement de 59%).

Résultats RMN - Solution à 5% dans le DMSO ( $d_6$ )

35, 1,21  $\delta$  (6H) doublet ( $J = 7$  Hz)  
1,51  $\delta$  (3H) doublet ( $J = 7$  Hz)  
2,9  $\delta$  (1H) multiplet ( $J = 7$  Hz)  
4,4  $\delta$  (1H) multiplet ( $J = 7$  Hz)  
7,34  $\delta$  (4H) singlet  
8,15  $\delta$  (3H) large pic [avec  $CF_3COOH$ ]

On croyait initialement que le composé préparé était le N-[1-(4-isopropylphényl)éthyl]perfluoro-octyl sulfonamide. Toutefois, l'analyse a montré que le composé était un sel d'acide sulfonique. Il est apparu qu'une molécule d'eau s'était introduite au cours de la réaction. L'eau pourrait avoir été formée de deux façons différentes :

1) L'acétone utilisée est un solvant non séché de laboratoire, normal qui contient nécessairement quelques pour-cent d'eau. Cette quantité aurait été suffisante pour hydrolyser le fluorure de perfluoro-octyl sulfonyle en acide, en particulier en présence de triéthylamine.

2) L'eau de lavage du supposé sulfonamide aurait peut-être hydrolysé le composé en le sel d'acide sulfonique.

On croit que le point 1) est l'explication la plus probable pour la formation du sel d'acide.

Le tableau suivant donne les résultats des composés de l'invention préparés suivant les exemples 1 à 5 ou par des procédés analogues. Dans chaque composé,  $R_F X^\ominus$  représente  $C_8F_{17}SO_3$ , à l'exception du composé marqué (\*) dans lequel  $R_F X^\ominus$  représente  $C_5F_{11}CO_2^\ominus$ .

Tableau I

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Point de fusion °C	% Théorique			% Trouvé		
					C	H	N	C	H	N
CH <sub>3</sub>	H	H	H	158	34,40	2,73	2,11	34,30	2,5	2,2
CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	-	35,42	2,98	2,07	33,05	2,43	2,09
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	73	36,48	3,21	2,00	37,19	3,37	2,14
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	37,46	3,43	1,99	37,4	4,1	2,3
H	H	H	CH <sub>3</sub>	113	34,40	2,73	2,11	35,84	2,44	2,34
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	111	35,42	2,98	2,07	35,84	2,52	2,21
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H		37,01	3,23	2,06	38,35	3,33	2,19
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	126	36,47	3,18	2,03	36,10	2,82	2,10
*CH <sub>3</sub>	H	H	H		42,76	3,77	2,93	43,96	3,57	2,92

000000

Exemple 6

Les propriétés de suppression des étincelles des composés de l'invention sont essayées dans une couche supérieure formée de gélatine appliquée à une pellicule photographique.

5 L'appareil utilisé pour examiner les caractéristiques de prise de charge et l'incidence des décharges d'étincelles est formée d'un cylindre en acier inoxydable mis à la terre, commandé, en contact avec un cylindre non métallique compensateur. On fait passer une feuille de matière entre les cylindres et on la re-  
10 cueille dans un bac. La charge sur la surface de la matière est décelée au moyen d'une sonde électrométrique. La surface du cylindre non métallique peut être modifiée en l'entourant d'une feuille de matière de telle sorte que la surface en contact avec la matière à examiner puisse présenter une fonction de travail  
15 différente. La détection et l'enregistrement des décharges d'étincelles, sont mesurées en utilisant une feuille de pellicule photographique présentant une sensibilité élevée à la lumière bleue. Chaque morceau de pellicule est ensuite amené entre les cylindres dans une chambre noire avec une lumière inactinique ap-  
20 propriée, et est ensuite développé et fixé d'une manière traditionnelle. On constate des marques noires intenses sur certaines feuilles dues à l'exposition de la matière sensible à la lumière par la lumière émise au cours d'une décharge électrique. On a constaté que la polarité de la charge statique induite sur la  
25 pellicule au cours du procédé aux cylindres se signale par le type de marquage. Un potentiel statique négatif sur la surface de la pellicule photographique donne lieu à des images denses et nettes exactement analogues à celle d'un flash de lumière. Un potentiel statique positif sur la surface de la pellicule photo-  
30 graphique donne des images sans forme, diffuses se différenciant clairement des marques dues à une décharge sur une surface chargée négativement.

Les marques visibles sur chaque pellicule sont classées visuellement suivant l'échelle 0 à  $\pm 5$ . La valeur zéro est  
35 attribuée aux pellicules ne présentant aucune marque et la valeur 5 est attribuée aux pellicules portant de nombreuses marques rendant la pellicule inutilisable. Un signe positif représente des marques attribuées à un potentiel statique positif et un signe

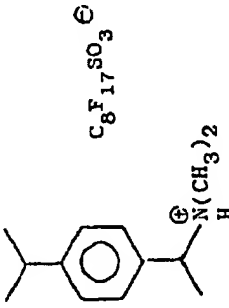
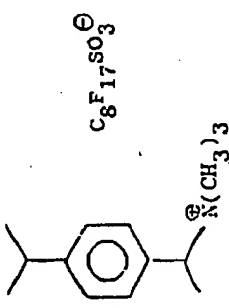
878038

néгатif représente des marques attribuées à un potentiel statique négatif.

Le tableau 2 suivant rapporte les résultats des essais réalisés en la minant la pellicule à une humidité relative de 25% 5 avec les additifs de suppression des étincelles dans la couche supérieure. Les composés de l'invention sont comparés à un composé connu utilisé pour la réduction des marques statiques dans les pellicules photographiques, ainsi que cela est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amériguiz n° 3.850.642.

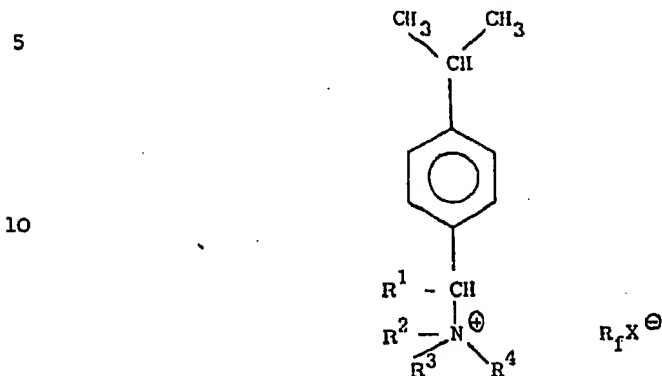


Tableau 2

Additif	Quantité (ml) de solution aqueuse à 4% d'additif par 100 g de gel (couche supérieure)	Marquage statique
(Comparison) $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{NSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Cl}^-$ $\text{H}$	3	-4
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$	1 3 10 30 100	-4 -3 0 0 -2 +1
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$	1 3 10 30 100	-3 -4 -2 0 -2

REVENDICATIONS

1. Isopropylbenzène, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :



dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ayant jusqu'à 4 atomes de carbone,  $X^\ominus$  représente  $\text{COO}^\ominus$  ou  $\text{SO}_3^\ominus$ , et  $R_f$  représente un radical organique fluoré.

20 2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que  $X^-$  représente  $\text{SO}_3^-$ .

3. Composé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que  $R_f$  représente un groupe alkyle fluoré.

25 4. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R^1$  représente un groupe méthyle et  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent de l'hydrogène.

5. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R^1$  et  $R^4$  représentent un groupe méthyle et  $R^2$  et  $R^3$  représentent de l'hydrogène.

6. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R^1$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent un groupe méthyle et  $R^2$  représente de l'hydrogène.

35 7. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent un groupe méthyle.

8. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  représentent de l'hydro-

gène et  $R^4$  représente un groupe méthyle.

9. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R^1$  et  $R^2$  représentent de l'hydrogène et  $R^3$  et  $R^4$  représentent un groupe méthyle.

5 10. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R^1$  représente un groupe méthyle,  $R^2$  un groupe  $C_2H$  et  $R^3$  et  $R^4$  représentent de l'hydrogène.

11. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R^1$  représente un groupe  $C_3H_7$  et  $R_2$ , 10  $R_3$  et  $R^4$  représentent de l'hydrogène.

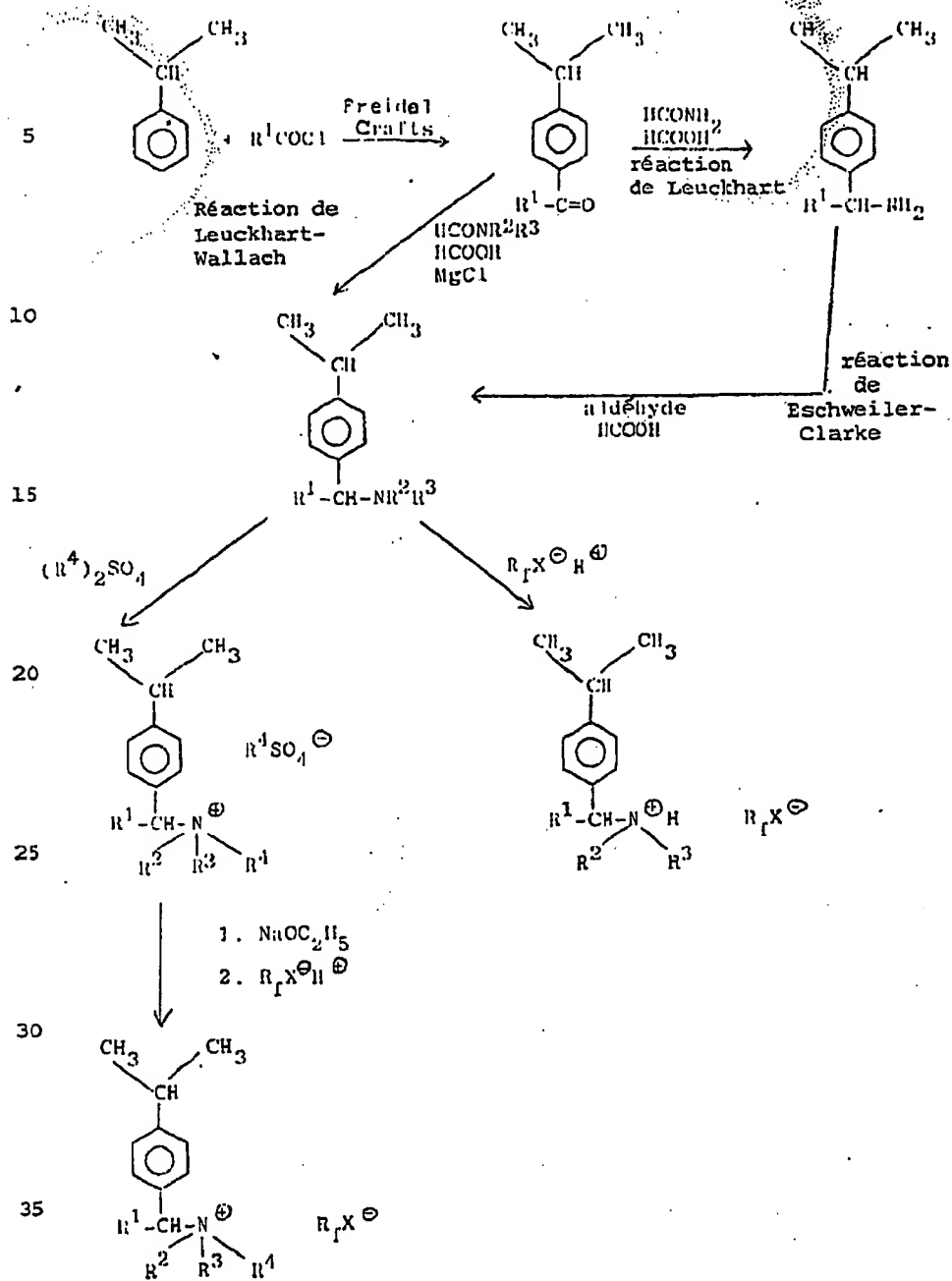
12. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que  $R_{fx}^\ominus$  représente un groupe perfluorooctyl sulfonate.

13. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en 15 ce que  $R^1$  représente un groupe méthyle,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représente de l'hydrogène et  $R_{fx}^\ominus$  est un groupe  $C_5F_{11}CO_2^\ominus$ .

14. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins deux des radicaux  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent un groupe alkyle inférieur.

20 15. Procédé de préparation d'un composé tel que défini à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à adopter le schéma réactionnel suivant :

076239



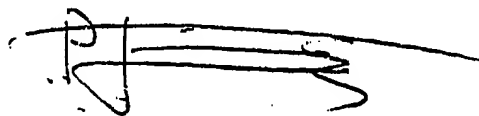
678339

16. Composés d'isopropylbenzène et leur procédé de préparation, tels que décrits ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

Bruxelles, le 14 mai 1935

P.Pon de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

P.Pon du Bureau GEVERS, société anonyme

A handwritten signature or set of initials, possibly 'P.Pon', written in dark ink. The signature is somewhat stylized and appears to be written over a faint horizontal line.